

NEEDLE-LIKE ALLOY MAGNETIC FINE POWDER HAVING IRON AS MAIN INGREDIENT AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP7094310
Publication date: 1995-04-07
Inventor: OTA YASUTAKA; KAWASAKI HIROSHI; FUKUI HIROSHI
Applicant: TODA KOGYO CORP; SHISEIDO CO LTD
Classification:
- international: *B22F1/02; G11B5/706; H01F1/06; B22F1/02; G11B5/706; H01F1/032; (IPC1-7): H01F1/06; B22F1/02; G11B5/706*
- european:
Application number: JP19930257768 19930920
Priority number(s): JP19930257768 19930920

Report a data error here

Abstract of JP7094310

PURPOSE: To obtain needle-like alloy magnetic fine powder, which is mainly composed of iron having large interaction energy strength C-value between the surface of magnetic fine powder and steam having high coercive force, large saturation magnetization and excellent S.F.D.. **CONSTITUTION:** The needle-like alloy magnetic fine powder consists of the needle-like alloy particulates mainly composed of the iron of 0.2, X or smaller in average major axis covered by a polymer which is polymerizably formed from the magnetic particulates having the surface of aminopropyltrimethoxy silane monomer or aminopropyltrimethoxy silane monomer or both monomers. As a result, the needle-like alloy powder, mainly composed of iron having the coercive force value of 1500Oe or higher, the saturation magnetization value of 140emu/g or higher, the SFD value of 0.38 or lower and the value of the interaction energy intensity C between magnetic fine powder surface and adsorbed vapor of 15 or higher, can be obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-94310

(43) 公開日 平成7年(1995)4月7日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/06				
B 2 2 F 1/02	C			
G 1 1 B 5/706		8721-5D		
			H 0 1 F 1/ 06	A
			審査請求 未請求 請求項の数 2	F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平5-257768

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(71) 出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72) 発明者 大田 泰孝

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 川崎 浩史

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末及びその製造法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つ、S. F. D. が優れ、しかも、磁性微粒子表面と水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が大きい鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末。

【構成】 磁性微粒子表面がアミノプロピルトリメトキシシランモノマー又はアミノプロピルトリエトキシシランモノマーもしくは当該両モノマーから重合形成されるポリマーによって被覆されている平均長軸径0.2 μ m以下の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子からなり、保磁力値が1500 Oe以上、飽和磁化値が140 emu/g以上であって、S. F. D. 値が0.38以下であり、且つ、前記磁性微粒子表面と吸着水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が15以上である鉄を主成分とする針葉合金粉末及びその製造法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性微粒子表面がアミノプロピルトリメトキシシランモノマー又はアミノプロピルトリエトキシシランモノマーもしくは当該両モノマーから重合形成されるポリマーによって被覆されている平均長軸径0.2 μm 以下の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子からなり、保磁力値が1500 Oe以上、飽和磁化値が140 emu/g以上であって、S. F. D. 値が0.38以下であり、且つ、前記磁性微粒子表面と吸着水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が15以上である鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末。

【請求項2】 針状含水酸化第二鉄微粒子又は該針状含水酸化第二鉄微粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト微粒子を還元性ガス中で加熱還元して鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子とした後、アミノプロピルトリメトキシシランモノマー又はアミノプロピルトリエトキシシランモノマーもしくは当該両モノマーと気相中で接触させることにより前記鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子表面を前記モノマーから重合形成されるポリマーによって被覆し、次いで、酸化処理することを特徴とする鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、微粒子であって、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つ、S. F. D. が優れており、しかも、磁性微粒子表面と水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が大きい鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末及びその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、磁気記録再生用機器の小型軽量化が進むにつれて磁気テープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体に対する高性能化の必要性が益々高まってきた。即ち、高密度記録、高出力特性、殊に、周波数特性の向上及びノイズレベルの低下が要求されている。このような諸特性を有する磁気記録媒体を得る為には、使用される磁性粒子粉末が、微粒子であって、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つ、S. F. D. が優れており、しかも、ビヒクル中への分散性が優れていることが要求される。

【0003】近年、高出力並びに高密度記録に適する磁性粒子粉末、即ち、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有する磁性粒子粉末の開発が盛んであり、そのような特性を有する磁性粒子粉末として第一鉄塩と、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ等のアルカリ性水溶液との中和沈澱物を酸化することにより得られた針状含水酸化第二鉄微粒子又は該針状含水酸化第二鉄微粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト微粒子を出発原料粒子とし、該出発原料粒子を還元性ガス中で加熱還元して鉄を主成分とす

2

る針状合金磁性粒子粉末とした後、該粒子表面に酸化被膜を生成させることにより得られる鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末が知られており、実用化がなされている。

【0004】そして、近時における磁気記録媒体の特性向上への要求は高まる一方であり、これにともなって、鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末の諸特性の向上も強く要求されている。

【0005】先ず、磁気記録媒体のノイズレベルは、磁気記録媒体の製造に際して使用される鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末の粒子サイズや1個の粒子を構成する一次粒子、即ち、X線粒径の大きさと密接な関係があり、粒子サイズやX線粒径の大きさが小さくなればなる程ノイズレベルは低くなる傾向にあることが広く知られており、近時、殊に、0.2 μm 以下の微細な鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末が要求されている。

【0006】次に、磁気記録媒体の高出力化を望むためには鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末のS. F. D. (Switching Field Distribution) が優れていることが要求される。

【0007】この事実、特開昭63-26821号公報の「第1図は、上記した磁気ディスクについて測定されたS. F. D. と記録再生出力との関係を示す図である。……S. F. D. と記録再生出力の関係は、第1図から明らかな様に直線になりこれにより、S. F. D. の小さい強磁性粉末を使うことで、記録再生出力が上がる事がわかる。即ち、記録再生出力を高出力を得るためには、S. F. D. は小さい方が望ましく、通常以上の出力を得るには、0.6以下のS. F. D. が必要である。」なる記載の通りである。

【0008】一般的に、鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末の粒子サイズが微細になればなる程、保磁力は向上し、磁気記録媒体のノイズレベルは改良される傾向にあるが、一方、粒子の表面活性が非常に大きくなるので、酸素含有の不活性ガスを用いて酸素濃度を徐々に増加する等の通常の方法により酸化被膜を形成すると空気中の酸素と急激に反応して、粒子に対する酸化被膜の割合が相対的に増加し、しかも、酸化被膜が粗く且つ不均一となる。その結果、保磁力の分布が生じてS. F. D. の劣化をきたすこととなるのである。この現象は、粒子サイズが微細化すればする程生じやすくなる傾向がある。

【0009】ところで、磁気記録媒体用の樹脂として従来から広く使用されているOH基を持つ樹脂は、磁性粒子粉末をビヒクル中に分散させる為、多量の分散剤を存在させる必要があり、その結果、塗膜中に残存した分散剤が塗膜の粘性等の表面性に影響し、環境温度の変化等によって使用時の運転不良が生起する等の問題点が指摘されている。その為、近年、ビヒクル中に混合する分散剤を極力減らす方向にあり、樹脂の種類、磁性粒子粉末の

表面性等について種々検討が行われている。そして、樹脂としては、上記OH基を持つ樹脂に代えてより強い極性官能基を有する樹脂、即ち、COOH基、SO₃M (Na、K)、OSO₃M (Na、K)、OPO₃H₂基等の親水性を有する酸性官能基やNH₂基等の塩基性官能基を持つ樹脂が使用されつつあり、一方、磁性粒子粉末に対しては、上記の強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクル中における分散性が優れていることが強く要求されている。

【0010】従来、鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末の諸特性を改良する為に粒子表面を有機ケイ素化合物等の有機化合物で被覆する方法が各種試みられており、①鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末の粒子表面をアミノシラン化合物で被覆する方法(特開昭54-7310号公報、特公昭56-40891号公報、特開昭58-15517号公報、特開昭59-28230号公報)、②還元後の鉄を主成分とする針状合金磁性粒子粉末と気相状態の有機ケイ素化合物とを接触させる方法(特開昭60-154502号公報、特開平2-267903号公報、特開平3-161904号公報、特開平3-175603号公報、特開平5-159280号公報)等がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】微粒子であって、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つS、F、D、が優れており、しかも、強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクル中における分散性が優れている鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、これら諸特性を十分満足する鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、未だ得られていない。

【0012】即ち、前出①記載の公知方法は、鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の粒子表面に酸化被膜を生成して安定化させた後、アミノシラン化合物で表面被覆させるものであるから、分散性や酸化安定性を改良するものではあっても、磁気特性を改良するものではなく、保磁力値、飽和磁化値、S、F、D、値等において未だ満足すべきものではなかった。

【0013】前出②記載の公知方法は、還元後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を有機ケイ素化合物で被覆処理して緻密且つ均一な酸化被膜を形成させることによって、磁気特性を改良するものであるが、強い官能基を有する樹脂を含むビヒクル中における分散性は未だ十分なものとは言えないものであった。

【0014】そこで、本発明は、微粒子であって、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つS、F、D、が優れており、しかも、強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクル中における分散性が優れている鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0016】即ち、本発明は、磁性微粒子表面がアミノプロピルトリメトキシシランモノマー又はアミノプロピルトリエトキシシランモノマーもしくは当該両モノマーから重合形成されるポリマーによって被覆されている平均長軸径0.2μm以下の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子からなり、保磁力値が1500Oe以上、飽和磁化値が140emu/g以上であって、S、F、D、値が0.38以下であり、且つ、前記磁性微粒子表面と吸着水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が15以上である鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末並びに針状含水酸化第二鉄微粒子又は該針状含水酸化第二鉄微粒子を加熱焼成して得られた針状ヘマタイト微粒子を還元性ガス中で加熱還元して鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子とした後、アミノプロピルトリメトキシシランモノマー又はアミノプロピルトリエトキシシランモノマーもしくは当該両モノマーと気相中で接触させることにより前記鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子表面を前記モノマーから重合形成されるポリマーによって被覆し、次いで、酸化処理することからなる鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の製造法である。

【0017】以下、本発明実施にあたっての諸条件について述べる。

【0018】本発明に係る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、磁性微粒子表面が特定のモノマーから重合形成される特定のポリマーによって被覆されている。

【0019】本発明における特定のモノマーはアミノプロピルトリメトキシシランとアミノプロピルトリエトキシシランであり、市販のものを使用すれば良い。

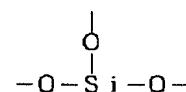
【0020】上記の化合物は、それぞれ単独で、またはそれらの混合物の形で使用することができる。

【0021】特定のモノマーから重合形成されるポリマーの構造は、下記に説明する通り、網目構造を呈しており、該網目構造が、均一且つ緻密に成長している。

【0022】特定のモノマーから重合形成されるポリマーが網目構造に成長していく場合、特定のモノマーの加水分解反応の進行から誘導される化1で示される単位が増加してくる。

【0023】

【化1】



【0024】そして、この単位の含有量が多くなって網目構造が発達すると、加熱によってもシリコン化合物が解離することなくSi酸化物が形成されるので、網目構造が発達しているか否かは熱分解後におけるSi量の

5

減少量と熱分解後におけるC量およびSi量のそれぞれを測定して得られるC量とSi量のモル比率C/Siとによって確認することができる。即ち、熱分解後のSi量の減少がなく、且つ、C量とSi量のモル比率C/Si値が小さくなる程、網目構造が発達していることを意味する。

【0025】また、上記単位は、特定のモノマーの加水分解反応の進行から誘導されるものであるから、網目構造が発達しているか否かは、加水分解反応の進行の程度によっても確認することができる。即ち、特定のモノマーのOR基(Rはメチル基、エチル基)の加水分解反応率が70%以上であれば実質的に網目構造が発達しているものと言える。加水分解反応率が高くなる程、網目構造の発達も顕著になる傾向にあり、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。

【0026】本発明におけるポリマーの被覆量は、被処理粒子中のFeに対しSi換算で0.1~10重量%、好ましくは、0.2~8.0重量%である。0.1重量%未満の場合には、粒子の表面活性を抑制する効果が十分ではない為、酸化被膜が厚くなり、しかも粗く且つ不均一となりやすく、磁気特性、殊に飽和磁化の低下を来し、S.F.D.も悪化しやすい。10重量%を越える場合には、磁気特性に関与しない成分が増加することによって得られる鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の飽和磁化が低下しやすい。

【0027】本発明における鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、平均長軸径が0.2μm以下である。平均長軸径が0.2μmを越えると、ノイズレベルが低下し好ましくない。ただし長軸径があまりに小さすぎると高い保磁力と大きな飽和磁化が得られにくくなるので、0.05μm以上が好ましい。

【0028】本発明における鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、保磁力値が1500Oe以上、好ましくは1600Oe以上、さらに好ましくは1650Oe以上である。

【0029】保磁力値が1500Oe未満の場合には、高密度記録、特に電磁変換特性における高域出力が低下するので好ましくない。

【0030】本発明においては、2200Oe程度の高い保磁力を有する鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を得ることができる。保磁力値は、現状の磁気記録媒体への書き込み能力を考慮して、ヘッド機能に対応して適宜定めればよい。

【0031】本発明における鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、飽和磁化値140emu/g以上である。

【0032】飽和磁化値140emu/g未満の場合には、記録再生出力において高出力が得られ難いため好ましくない。

【0033】本発明における鉄を主成分とする針状合金

6

磁性微粒子粉末は、S.F.D.値が0.38以下である。

【0034】S.F.D.値が0.38を越える場合には、記録再生出力において高出力が得られにくくなる。

【0035】本発明における鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、その表面と吸着水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が15以上である。

【0036】C値が15未満の場合には、強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクル中への分散性が困難となる。

【0037】本発明に係る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、出発原料粒子を還元性ガス中で加熱還元して鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子とした後、特定のモノマーと気相中で接触させることにより前記鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子表面を前記特定のモノマーから重合形成されるポリマーによって被覆し、次いで、酸化処理することにより得ることができる。

【0038】本発明における出発原料粒子としては、長軸径0.05~0.5μm、好ましくは0.08~0.3μmであり、且つ、軸比(長軸径/短軸径)3以上、好ましくは5以上の針状含水酸化第二鉄微粒子を用いることができる。ここで、針状とは軸比(長軸径/短軸径)が3以上の粒子を言い、針状はもちろん、紡錘状、米粒状、楕円状等の形状の粒子をも含む。

【0039】また、出発原料粒子としては、必要により、針状含水酸化第二鉄微粒子を加熱焼成して得られる針状ヘマタイト微粒子を用いることができる。この場合の加熱焼成温度は、好ましくは250~850℃であるが、出発原料粒子の形状の保持継承の為には350~700℃の高温で加熱焼成して針状ヘマタイト微粒子を高密度化しておくことが好ましい。

【0040】出発原料粒子には、鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の諸特性を向上させる為に通常使用されるAl、Ni、Co、B、Zn、P、Nd、Si、Ca等のFe以外の異種元素を存在させておいてもよい。

【0041】本発明における加熱還元温度は、300~500℃が好ましい。300℃未満の場合には、還元反応の進行が遅く、長時間を要する。また、500℃を越える場合には、還元反応が急激に進行するので粒子形態の変形と粒子及び粒子相互間の焼結を引き起こしやすい。

【0042】本発明においては、先ず、還元直後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子と、特定のモノマーとを気相中で接触させて粒子表面を特定モノマーから重合形成されるポリマーで被覆することが肝要である。

【0043】本発明における還元後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末と特定のモノマーとの気相中での接触は、例えば、密閉容器を用い、120℃以下好ま

しくは100℃以下の温度下で、好ましくは400mmHg以下、更に好ましくは200mmHg以下の圧力下において、特定のモノマーの蒸気を分子状態で粒子表面上に接触させる方法、120℃以下好ましくは100℃以下の温度下で、特定のモノマーとキャリアーガスとの混合ガスを粒子に供給する方法等により行うことができる。

【0044】本発明においては、還元後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末と特定のモノマーとを気相中で接触させることにより、粒子表面でモノマー同志の重合反応を生起させるものである。一般的に、熱重合を起させた場合には、均一且つ緻密な被膜を形成することは不可能である。更に、触媒存在下で重合させた場合には、重合が主に触媒の周囲で起るので、粒子の表面だけを均一に被覆することは不可能である。また有機溶剤等の溶媒中で処理させた場合には、均一且つ緻密な被膜を形成することは不可能である。

【0045】本発明における被覆後のポリマーは、必要により緻密化のための処理を行っても良い。その際の処理温度は、80℃以上である。80℃未満の場合には、粒子表面の前記モノマーから重合形成される被膜の緻密化が不十分となる。450℃を越える場合には、被膜中の有機物の熱分解が起こり始めたり、また鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子成長を引き起しはじめるため好ましくない。

【0046】本発明における酸化被膜の形成は、還元後の雰囲気を不活性ガスに置換した後、不活性ガス中の酸素含有量を徐々に増加させながら最終的には空気によって徐酸化する方法により行うことができる。必要により、周知の他の方法、例えば、トルエン等の有機溶剤中に浸漬する方法等と組み合わせてもよい。但し、酸化被膜を形成する場合、空気含有量、通気量及び通気時間を制御して出来るだけ穏やかな酸化条件で行うことが好ましい。発熱最高温度が200℃を越える場合には、飽和磁化、保磁力が著しく低下する。

【0047】

【作用】先ず、本発明において最も重要な点は、磁性微粒子表面と吸着水蒸気との相互作用エネルギー強度C値（以下C値）が15以上である鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクル中での分散性が優れているという事実である。そして、還元直後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子を特定のモノマーと気相中で接触させることにより前記鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子表面を前記特定のモノマーから重合形成されるポリマーによって被覆し、次いで、酸化処理した場合には、保磁力値、飽和磁化値及びS. F. D. 値等の優れた磁気特性を空気中に取り出した後も高度に維持することが出来ることに起因して、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つS. F. D. が優れているとともにC値が15以上であ

る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を得ることが出来るという事実である。

【0048】優れた磁気特性が得られる理由について、本発明者は、還元直後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子表面を特定のモノマーから重合形成されるポリマーで被覆した場合には、均一且つ緻密な網目構造の被膜を形成させることができることによって、磁性微粒子の表面活性を充分抑制することができるので、微細な、殊に、粒子サイズが0.2μm以下の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子であっても、その粒子表面に薄くしかも均一且つ緻密な酸化被膜を生成させることが出来、その結果、還元直後の優れた磁気特性を劣化させることがなく維持できるものと考えている。

【0049】C値が大きい、換言すれば、磁性粒子表面と水蒸気との吸着力が強い理由について、本発明者は、粒子表面に被覆されている特定ポリマーにより磁性粒子表面に極性が付与され、親水性、特に強い極性分子との相互作用（結合強度）が改善されたものと考えている。そして、その結果、強い極性官能基を有する樹脂との相互作用（結合強度）も向上するものと考えている。

【0050】本発明に係る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、平均長軸径0.2μm以下の微粒子であって、X線粒径(D₁₁₀)は175Å以下である。

【0051】本発明に係る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、前述した通り、水蒸気との吸着力が強いものであるが、同時に水蒸気吸着量も多く、粒子表面の親水性が改善されたものである。水蒸気吸着量は、後述する水蒸気吸着表面積の測定値によって示され、本発明に係る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、水蒸気吸着表面積が20m²/g以上、殊に、25m²/g以上であり、このことは、水蒸気吸着量が多く、親水性に優れていることを意味している。

【0052】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を用いて、本発明を説明する。尚、以下の実施例並びに比較例における粒子の長軸、軸比（長軸径/短軸径）は、電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

【0053】鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末及び磁気テープの磁気特性は、「振動試料磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を使用し、外部磁場10kOeの下で測定した値で示した。

【0054】S. F. D. の測定は、強い極性官能基を有する塩化ビニル系共重合樹脂として日本ゼオン社（製）MR-110を用いて、下記の方法により作成したシート片を試料片として用い、前記磁気測定器の微分回路を使用して保磁力の微分曲線を得、この曲線の半値巾を測定し、この値を曲線のピーク値の保磁力で除することにより求めた。

【0055】シート状試料片の作成

下記(A)を140ccのガラスビンに入れて6時間混

9

合分散を行うことにより調整した磁性塗料を厚さ25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上にアプリケーションターを用いて50 μ mの厚さに塗布し、次いで、5k Gaussの磁場中で乾燥させることにより得た。

【0056】

(A) : 混練物 100重量部

(鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末100重量部とMR-110(シクロヘキサノン30重量%溶液として)50部とを88ccのプラストミルを用いて45分間混練して得た。)

1mm ϕ のガラスピース 530 重量部

シクロヘキサノン 50 重量部

メチルエチルケトン 57 重量部

トルエン 57 重量部

【0057】X線粒径(D_{110})はX線回折法で測定される結晶粒子の大きさを(110)結晶面に垂直な方向における結晶粒子の厚さで表したものであり、その測定は、結晶度測定法に基づいて、一般式数1を用いて計算した値で示した。

【0058】

【数1】

$$D_{110} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

但し、 β = 真の回折ピークの半値巾

K = シェラー定数 (0.9)

λ = X線の波長 (1.935 Å)

θ = 回折角

$$\frac{P_{H_2O}}{V(P - P_{H_2O})} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \times \frac{P_{H_2O}}{P}$$

但し、 P = 全圧

P_{H_2O} = 水蒸気分圧

V = 総吸着量

V_m = 水蒸気単分子吸着量

C = C 値

【0061】水蒸気吸着表面積は、数2で求めた水蒸気単分子吸着量 V_m の値と既知の水蒸気の分子断面積値とをそれぞれ数3に挿入することにより算出して求めた。

【0062】

【数3】

$$S_{H_2O} = V_m \times N_A \times \sigma_{H_2O}$$

但し、 S_{H_2O} = 水蒸気吸着表面積

N_A = アボガドロ数

σ_{H_2O} = 水蒸気の分子断面積

【0063】実施例1

50 長軸0.19 μ m、軸比(長軸径/短軸径)1.0である

10

*【0059】 C 値及び水蒸気吸着表面積は、それぞれ日本化学会発行『化学と工業』第66巻第5号(1992年)191~200頁の「気体吸着による粉体の比表面積測定法」に記載の方法に従って求めた値で示した。即ち、 C 値は、自動水蒸気吸着装置(日本ベル株式会社製:BELSORP-18)により測定した水蒸気分圧 P_{H_2O} と総吸着量 V との関係を示す水蒸気吸着等温線から読み取った水蒸気分圧 P_{H_2O} の値及び総吸着量 V の値と既知の全圧 P 値とをそれぞれ数2で示される B 、 E 、

10 T 、の多分子層吸着式中の $P_{H_2O}/V(P - P_{H_2O})$ と P_{H_2O}/P とに挿入し、次いで、該 $P_{H_2O}/V(P - P_{H_2O})$ を縦軸に、該 P_{H_2O}/P を横軸に表したグラフを作成し、このグラフ上に示された右上がりの直線と縦軸との交点、即ち、切片から読み取った B 、 E 、 T 、の多分子層吸着式中の $1/V_m \cdot C$ と上記直線の傾きから読み取った B 、 E 、 T 、の多分子層吸着式中の $(C-1)/V_m \cdot C$ から算出することにより後述する水蒸気単分子吸着量 V_m 値とともに求めた。

【0060】

20 【数2】

11

Al、Co及びBを含む化合物被膜が粒子表面に形成されている紡錘状ゲータイト微粒子を空气中400℃で加熱焼成することにより得られた長軸0.19 μ m、軸比（長軸径/短軸径）10である針状ヘマタイト微粒子300gを3lのレトルト容器中に投入し、駆動回転させながらH₂ガスを毎分35lの割合で通気し、還元温度400℃で10時間還元した。

【0064】次いで、レトルト容器中に窒素ガスを流しながら60℃まで冷却した後、水蒸気を含む窒素ガスを水分にして4.2g供給した。そして、別に準備しておいた60℃に保持したアミノプロピルトリメトキシシラン100gの容器中に窒素ガスをバブリングさせ、この混合ガスを上記レトルト容器中に3時間供給した。

【0065】その後、混合ガスの供給を停止し、80℃で2時間加熱して、余分なモノマーを系から取り除いた。更に、120℃に昇温し2時間、形成されたシリコン化合物の緻密化処理を行った。

【0066】引き続き、40℃に冷却した後、窒素ガス35l/分を通気しながら、該窒素ガスとともに空気を0.2l/分の割合で30分間通気した。引き続き、空気流量と炉の温度を調整して温度40℃で1.5時間酸化処理を行なった後、室温まで冷却した。その後、60分間かけて徐々に酸素濃度を上げて鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を空气中に取り出した。この時のシリコン化合物ポリマーのSi量は、元素分析により分析した結果Feに対しSi換算で1.07重量%であった。

【0067】更に、鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を600℃で熱分解させた結果、Si量の減少は見受けられず、そしてC/Siがモル比で3.2原子%である（メトキシ基の加水分解反応率93%に相当す

12

る）ことから、アミノプロピルトリメトキシシランが架橋重合し、網目ポリマーが生成されていること、即ち、鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子の粒子表面が網目のポリマーで被覆されていることが認められた。

【0068】得られた粒子表面がシリコン化合物ポリマーで被覆されている鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、電子顕微鏡観察の結果、長軸は0.13 μ mであり、X線粒径(D₁₁₀)は160Åであった。保磁力は1740Oe、飽和磁化は152.8emu/g、S.F.D.は0.315であり、C値は16.5、水蒸気吸着表面積S_{H₂O}は26.5m²/gであった。

【0069】更に、この鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を用いて前出方法により作成したシート状試料片の角型は0.910であり、強い極性分子との相互作用（結合強度）が改善された事により、強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクルへのぬれ及びはぐれが改良され、その結果、分散性が向上したことが認められた。

【0070】実施例2～5、比較例1～6

針状含水酸化第二鉄微粒子の種類、加熱焼成温度、加熱還元温度及び時間、モノマーの種類、Si/Fe量及び処理条件並びに酸化処理条件を表1及び表2に示すように種々変化させた以外は、実施例1と同様にして鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を製造した。

【0071】この時の主要製造条件を表1及び表2に、鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0072】

【表1】

実施例 及び 比較例	針状含水酸化第二鉄粒子の種類	加熱焼成		針状へマタイト粒子		加熱還元		モノマーによる処理	
		温度 (℃)	長軸 (μm)	軸比 (長軸径/短軸径)	温度 (℃)	時間 (hr)	種 類	処理条件	
実施例1	長軸0.19μm、軸比10のAl、Co及びBを含む微膜が形成されている紡錘状ゲータイト粒子 (Al/Fe=2.3原子%、Co/Fe=8.0原子%、B/Fe=5.0原子%)	400	0.19	10	400	10	アミノプロピルトリ メトキシシラン	N ₂ キャリアー (60℃)	
" 2	長軸0.15μm、軸比10のAl、Co及びBを含む微膜が形成されている紡錘状ゲータイト粒子 (Al/Fe=2.8原子%、Co/Fe=10.0原子%、B/Fe=6.0原子%)	350	0.13	9	390	12	アミノプロピルトリ メトキシシラン	N ₂ キャリアー (75℃)	
" 3	長軸0.18μm、軸比9のAl、Co及びBを含む微膜が形成されている紡錘状ゲータイト粒子 (Al/Fe=2.0原子%、Co/Fe=5.0原子%、B/Fe=7.5原子%)	400	0.18	9	400	10	アミノプロピルトリ エトキシシラン	N ₂ キャリアー (70℃)	
" 4	長軸0.17μm、軸比12のAl、Co、Si Caを含む微膜が形成されている紡錘状ゲータイト粒子 (Al/Fe=4.0原子%、Co/Fe=6.0原子%、Si/Fe=8.0原子%、Ca/Fe=1.0原子%)	700	0.17	12	430	8	アミノプロピルトリ メトキシシラン	200mmHG の減圧下 (80℃)	
" 5	長軸0.20μm、軸比10のAl、Co、B及びSiを含む微膜が形成されている紡錘状ゲータイト粒子 (Al/Fe=1.8原子%、Co/Fe=4.0原子%、B/Fe=3.8原子%、Si/Fe=3.2原子%)	450	0.20	10	420	8	アミノプロピルトリ メトキシシラン	N ₂ キャリアー (65℃)	
比較例1	実施例1と同一の紡錘状ゲータイト粒子	400	0.19	10	400	10	テトラメチルシクロ キサラン	N ₂ キャリアー (60℃)	
" 2	実施例1と同一の紡錘状ゲータイト粒子	400	0.19	10	400	10	テトラメチルシクロ キサラン	N ₂ キャリアー (60℃)	
" 3	実施例5と同一の紡錘状ゲータイト粒子	450	0.20	10	420	8	アミノプロピルトリ メトキシシラン	N ₂ キャリアー (65℃)	
" 4	実施例5と同一の紡錘状ゲータイト粒子	450	0.20	10	420	8	アミノプロピルトリ メトキシシラン	N ₂ キャリアー (80℃)	
" 5	実施例5と同一の紡錘状ゲータイト粒子	450	0.20	10	420	8	メチルトリエトキシ シラン	N ₂ キャリアー (65℃)	

【0073】

【表2】

実施例 及び 比較例	酸 化 処 理 初 期 条 件			主酸化処理	
	温度 (℃)	空気流量 (ℓ/分)	時間 (分)	温度 (℃)	時間 (時間)
実施例1	40	0.20	30	40	1.5
" 2	室温	0.18	30	室温	2.0
" 3	50	0.15	20	50	0.9
" 4	30	0.30	50	40	1.0
" 5	40	0.25	30	40	1.5
比較例1	40	0.20	30	40	1.5
" 2	40	0.20	30	40	1.5
" 3	40	0.25	30	40	1.5
" 4	40	0.25	30	40	1.5
" 5	40	0.25	30	40	1.5

【0074】

【表3】

実施例 及び 比較例	鉄を主成分とする針状金属磁性粒子粉末								シート片 角形
	Si/Fe被覆量 (重量%)	加水分解反応率 (原子%)	長軸径 (μm)	X線粒径 (\AA)	保磁力 (Oe)	飽和磁化 σ_s (emu/g)	S. F. D	水蒸気吸着表面積 (m^2/g)	C値
実施例1	1.07	93	0.13	160	1740	152.8	0.315	26.5	16.5
" 2	1.80	87	0.09	140	1800	146.0	0.345	26.0	18.0
" 3	1.10	93	0.13	170	1700	150.5	0.310	25.0	16.6
" 4	0.55	97	0.11	145	1680	150.1	0.340	30.0	16.0
" 5	0.80	93	0.14	175	1690	153.0	0.315	25.0	17.0
比較例1	1.07	—	0.13	160	1740	156.0	0.345	18.0	12.0
" 2	1.07	—	0.13	160	1730	150.0	0.330	24.0	13.5
" 3	0.04	87	0.14	168	1640	128.0	0.475	37.0	13.0
" 4	11.8	80	0.14	175	1680	126.8	0.325	22.0	15.0
" 5	0.80	80	0.14	165	1660	133.0	0.420	19.0	12.0
" 6	1.20	85	0.14	170	1670	139.0	0.400	18.5	13.0

【0075】但し、実施例4における特定のモノマーから重合形成されるポリマーの粒子表面への被覆は以下の方法により行った。即ち、還元後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子を窒素パージした容器中に取り出し、水蒸気状態の水分2.4gを供給した後、窒素パージし

た密閉型恒温槽にアミノプロピルトリメトキシシラン9.0gとともに静置し、次いで、200mmHgの圧力下、80℃において10時間処理することによって行った。

【0076】表3から明らかなように、本発明に係る鉄

19

を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末はいずれも微粒子でX線粒径 (D_{110}) が小さく、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つS、F、D、が優れており、しかも、C値が大きく、また、水蒸気吸着表面積 (S.B.E.T. (H₂O)) も大きく、すべての値において優れたものであった。

【0077】また、シート状試料片の角型の値に示される通り、磁性微粒子表面と強い極性分子との相互作用 (結合強度) が改善された事により、強い極性官能基を有する樹脂を含むバインダーとのぬれ及びほぐれが改良され、その結果、分散性が向上したことが認められた。

【0078】なお、比較例2は酸化処理の前において、窒素ガス流下、400℃で60分間加熱焼成した以外は比較例1と同様にして鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を製造した。

【0079】なお、比較例6は実施例5と同様の方法で得られた還元後の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を含むレトリート容器中に、別に準備しておいた60℃に保持したメチルトリエトキシシランをくぐらせた窒素ガスを401/分の割合で10分間流した後、50℃の

20

水をくぐらせた窒素ガス401/分を3分間流した。以後、同様の方法でメチルトリエトキシシランと水とを交互に流す処理を10回繰り返した。その後、室温まで冷却した後、鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末を空気中に取り出した。

【0080】得られた鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末の諸特性を表3に示す。

【0081】

【発明の効果】本発明に係る鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子粉末は、前述実施例に示した通り、平均長軸径が0.2 μ m以下の鉄を主成分とする針状合金磁性微粒子からなり、微粒子であって、高い保磁力と大きな飽和磁化とを有し、且つS、F、D、が優れているとともに、前記磁性微粒子表面と吸着水蒸気との相互作用エネルギー強度C値が15以上と大きいことによって強い極性官能基を有する樹脂を含むビヒクル中における分散性が優れているので、現在最も要求されている高密度記録用、高出力用、低ノイズレベル用磁性微粒子粉末として好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 福井 寛

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地株式
会社資生堂第一リサーチセンター内